This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

091486159

26550/662E

本国特許

EZU

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

24.06.99

REC'D 1 3 AUG 1999

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

1998年11月24日

出 願 番 号 Application Number:

平成10年特許願第333013号

出 願 人 Applicant (s):

セイコーエプソン株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 7月15日



保佐山建門

特平10-333013

【書類名】

特許願

【整理番号】

11660601

【提出日】

平成10年11月24日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

C09D 11/00

B41J 2/00

【発明の名称】

耐光性に優れた画像を実現するインク組成物

【請求項の数】

25

【発明者】

【住所又は居所】

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株

式会社内

【氏名】

宮 林 利 行

【特許出願人】

【識別番号】

000002369

【住所又は居所】

東京都新宿区西新宿二丁目4番1号

【氏名又は名称】

セイコーエプソン株式会社

【代理人】

【識別番号】

100064285

佐

【弁理士】

【氏名又は名称】

藤 一 雄

【選任した代理人】

【識別番号】

100067079

【弁理士】

【氏名又は名称】 小 野 寺

【選任した代理人】

【識別番号】

100094640

【弁理士】

【氏名又は名称】 紺 野 昭 男

捷洋

特平10-333013

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004444

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐光性に優れた画像を実現するインク組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】

色材と、水と、水溶性有機溶剤とを少なくともを含んでなるインク組成物であって、

前記色材が、染料または顔料と、それを包含する分子鎖中に紫外線吸収活性および/または光安定化活性を有する部位を有してなる高分子とからなり、かつ微粒子の形態にあるものである、インク組成物。

【請求項2】

前記紫外線吸収活性および/または光安定化活性を有する部位が、芳香族単環 炭化水素基、縮合多環芳香族炭化水素基、複素単環基、および縮合複素環基から なる群から選択され、200~400nmの領域に吸収能を有するものである、 請求項1に記載のインク組成物。

【請求項3】

前記紫外線吸収活性または光安定化活性を有する部位が、ベンゾトリアゾール 骨格、ベンゾフェノン骨格、サリチレート骨格、シアノアクリレート構造、ヒン ダードフェノール骨格、またはヒンダードアミン骨格を有するものである、請求 項1または2に記載のインク組成物。

【請求項4】

前記高分子が、エチレン性不飽和結合を有するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、サリチレート紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、ヒンダードフェノール系紫外線吸収剤、またはヒンダードアミン系光安定化剤をモノマーとする重合体または共重合体である、請求項1~3のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項5】

前記色材が30℃以下のガラス転移点を有するものである、請求項1~4のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項6】

前記水溶性有機溶剤が180℃以上の沸点を有するものである、請求項5に記載のインク組成物。

【請求項7】

前記高分子が、熱可塑性ポリマーを主成分とするポリマーからなるものである、請求項1~6のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項8】

前記熱可塑性ポリマーが、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸エチル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、スチレンー(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーイタコン酸エステル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリウレタン、およびポリアミドからなる群から選択されるものである、請求項7に記載のインク組成物。

【請求項9】

前記高分子が、カルボキシル基またはスルホン酸基のいずれかの官能基を有するものである、請求項8に記載のインク組成物。

【請求項10】

前記色材の粒径が5nm~500nmである、請求項1~9のいずれか一項に 記載のインク組成物。

【請求項11】

前記色材が、分散粒子としてインク組成物中に分散されてなる、請求項1~1 0のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項12】

インクジェット記録方法に用いられる、請求項1~11のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項13】

インク組成物を付着させて記録媒体に印字を行う記録方法であって、インク組成物として請求項1~12のいずれか一項に記載のインク組成物を用いる、記録方法。

【請求項14】

インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印字を行うインクジェット記録方法であって、インク組成物として請求項1~12のいずれか一項に記載のインク組成物を用いる、インクジェット記録方法。

【請求項15】

染料または顔料と、それを包含する分子鎖中に紫外線吸収活性および/または 光安定化活性を有する部位を有してなる高分子とからなり、かつ微粒子の形態に ある、色材。

【請求項16】

前記紫外線吸収活性および/または光安定化活性を有する部位が、芳香族単環 炭化水素基、縮合多環芳香族炭化水素基、複素単環基、および縮合複素環基から なる群から選択され、200~400nmの領域に吸収能を有するものである、 請求項15に記載の色材。

【請求項17】

前記紫外線吸収活性または光安定化活性を有する部位が、ベンゾトリアゾール 骨格、ベンゾフェノン骨格、サリチレート骨格、シアノアクリレート構造、ヒン ダードフェノール骨格、またはヒンダードアミン骨格を有するものである、請求 項15または16に記載の色材。

【請求項18】

前記高分子が、エチレン性不飽和結合を有するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、サリチレート紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、ヒンダードフェノール系紫外線吸収剤、またはヒンダードアミン系光安定化剤をモノマーとする重合体または共重合体である、請求項15~17のいずれか一項に記載の色材。

【請求項19】

前記色材が30℃以下のガラス転移点を有するものである、請求項15~18 のいずれか一項に記載の色材。

【請求項20】

前記高分子が、熱可塑性ポリマーを主成分とするポリマーからなるものである

、請求項15~19のいずれか一項に記載の色材。

【請求項21】

前記熱可塑性ポリマーが、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸エチル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、スチレンー(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーイタコン酸エステル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリウレタン、およびポリアミドからなる群から選択されるものである、請求項20に記載の色材。

【請求項22】

前記高分子が、カルボキシル基またはスルホン酸基のいずれかの官能基を有するものである、請求項21に記載の色材。

【請求項23】

前記色材の粒径が5nm~500nmである、請求項15~22のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項24】

ポリマーエマルジョンの形態にある、請求項15~23のいずれか一項に記載 の色材。

【請求項25】

インクジェット記録用インクに用いられる、請求項15~24のいずれか一項 に記載の色材。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の背景】

発明の分野

本発明はインク組成物およびそれに用いられる色材に関し、更に詳しくはインクジェット記録方法に好ましく用いられるインク組成物およびそれに用いられる色材に関する。

[0002]

背景技術

インク組成物を用いた記録方法にあっては、色材を溶解または分散させる溶媒成分が必須である。この溶媒成分は安全性の観点から水および水溶性有機溶媒との混合溶媒が広く用いられている。インク組成物が記録媒体上に適用されると、この溶媒成分が記録媒体にしみこむかまたは蒸発することで、色材成分を記録媒体上に定着させ、文字または画像の記録が行われる。得られた画像には種々の性能、例えば、画像のにじみがないこと、発色性に優れること、画像が水に触れてもにじまないこと(すなわち耐水性に優れること)、画像をこすっても画像が容易に劣化しないこと(すなわち耐摖性に優れること)、得られた画像の経時的色変化がおきないこと(すなわち耐光性に優れること)などが要求される。

[0003]

それら要求性能の中でとりわけ耐水性および耐光性については、その性能を改善するために種々の提案がなされている。

[0004]

水溶性染料はその良好な水溶性ゆえ水性インク組成物の色材として多用されている。しかし、良好な水溶性ゆえ、水溶性染料を着色剤としたインク組成物により得られた画像は、水に触れると染料が再び溶解してしまうおそれがある。つまり、得られた画像の耐水性が問題とされている。また、染料は一般に耐光性に劣ることが指摘されている。よって、染料を色材として含むインク組成物にあって画像の耐水性および耐光性の改善が図れる手法が望まれている。

[0005]

水溶性の色材に代わって顔料などの非水溶性の色材を分散させたインク組成物が提案されている。ここで、非水溶性の色材の場合、水系溶媒に良好に分散させるため分散剤が用いられるのが一般的である。しかし、この分散剤は、得られた画像に水が接触したとき、色材を再び水に溶解させるように作用することがあり、結果として画像の耐水性を十分に改善できないおそれがある。

[0006]

さらに、カーボンブラックのような無機顔料および銅フタロシアニン顔料のような含金属有機顔料は耐光性に優れるが、他の有機顔料の多くは十分な耐光性が 得られないことが指摘されていた。よって、このような有機顔料を色材として用 いたインク組成物の耐光性を向上させる手法が求められているといえる。

[0007]

さらに近時、カラー画像を複数のインク組成物で形成することが行われている。このような複数のインク組成物を用いるカラー画像にあっては、一色でも耐光性に劣るものが存在すると画像の色相が変わりカラー画像の品質が極端に劣化する。よって、カラーインク組成物にあっては、より制御された耐光性が要求される。

[0008]

また、最近、インクジェット記録プリンタが広く普及し始めている。このインクジェット記録方法は、インク組成物の小液滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を行う印刷方法である。この方法は、比較的安価な装置で高解像度、高品位の画像を、高速で印刷可能という特徴を有する。特にカラーインクジェット記録装置は、画像品質が向上し、写真の出力機としても利用され、デジタル印刷機、プロッター、CAD出力デバイス等としても利用されるに至っている。このような広く利用されるに至っているインクジェット記録プリンタによって印刷された画像は、様々な利用の形態が考えられ、特に写真仕様の印刷物などはディスプレイとして長時間蛍光灯または屋外等の直射日光に暴露される場所におかれることが考えられる。よって、インクジェット記録方法に用いられるインク組成物において耐光性は極めて重要な要求性能となっている。

[0009]

インク組成物の耐光性を向上させる手段として、紫外線吸収剤または光安定剤のインク組成物中への添加が考えられる。しかしながら、紫外線吸収剤および光安定化剤の多くは油溶性であることから、水溶性インク組成物に十分な量を存在させることが難しい。

[0010]

【発明の概要】

本発明者らは、今般、ある種の高分子により包含された、微粒子の形態にある 色材を着色剤として用いることにより、優れた性能、特に耐光性、耐水性、発色 性、および耐擦性において優れたインク組成物が得られるとの知見を得た。 [0011]

よって、本発明は、優れた性能、特に耐光性、耐水性、発色性、および耐擦性 において優れたインク組成物の提供をその目的としている。

[0012]

また、本発明は、優れた性能、特に耐光性、耐水性、発色性、および耐擦性において優れたインク組成物を実現する色材の提供をその目的としている。

[0013]

そして、本発明によるインク組成物は、色材と、水と、水溶性有機溶剤とを少なくともを含んでなるインク組成物であって、前記色材が、染料または顔料と、 それを包含する分子鎖中に紫外線吸収活性および/または光安定化活性を有する 部位を有してなる高分子とからなり、かつ微粒子の形態にあるものである。

[0014]

また、本発明による色材は、染料または顔料と、それを包含する分子鎖中に紫 外線吸収活性および/または光安定化活性を有する部位を有してなる高分子とか らなり、かつ微粒子の形態にあるものである。

[0015]

【発明の具体的説明】

インク組成物

本発明によるインク組成物はインク組成物を用いた記録方式に用いられる。インク組成物を用いた記録方式とは、例えば、インクジェット記録方式、ペン等による筆記具による記録方式、その他各種の印字方式が挙げられる。特に本発明によるインク組成物は、インクジェット記録方法に好ましく用いられる。

[0016]

本発明によるインク組成物は、基本的に、色材と、水と、水溶性有機溶剤とを 少なくとも含んでなる。そして、本発明の別の態様を構成するこの色材は、染料 または顔料を、分子鎖中に紫外線吸収活性および/または光安定化活性を有する 部位を有してなる高分子により包含し、かつ微粒子の形態にあるものである。

[0017]

色材

本発明による色材は、染料または顔料を特定の高分子により包含し、かつ微粒子の形態とされたものである。そして、本発明においてこの高分子は、分子鎖中に紫外線吸収活性および/または光安定化活性を有する部位を有してなるものである。

[0018]

本発明の好ましい態様によれば、この高分子は、紫外線吸収活性および/または光安定化活性を有する部位を有するモノマーを重合成分とする重合体または共 重合体、または高分子に紫外線吸収活性および/または光安定化活性を有する部 位がグラフト重合されたものを意味する。

[0019]

また、本発明の好ましい態様によれば、前記紫外線吸収活性および/または光安定化活性を有する部位とは、芳香族単環炭化水素基、縮合多環芳香族炭化水素基、複素単環基、および縮合複素環基からなる群から選択され、200~400 nmの領域に吸収能を有するものを意味する。さらに前記紫外線吸収活性および/または光安定化活性を有する部位の具体例としては、ベンゾトリアゾール骨格、ベンゾフェノン骨格、サリチレート骨格、シアノアクリレート構造、ヒンダードフェノール骨格、またはヒンダードアミン骨格を有するものが挙げられる。

[0020]

これら骨格の具体的構造を示せば、

[0021]

ベンゾフェノン骨格:

【化1】

[0022]

ベンゾトリアゾール骨格:

【化2】

[0023]

ヒンダードフェノール骨格:

【化3】

[0024]

サリチレート骨格:

【化4】

[0025]

シアノアクリレート骨格:

【化5】

[0026]

および、ヒンダードアミン骨格:

【化6】

である。

[0027]

本発明において、分子鎖中に紫外線吸収活性および/または光安定化活性を有 する部位を有してなる高分子は、紫外線吸収活性および/または光安定化活性を 有する部位を有するモノマーを重合成分とし、それを重合させたホモポリマーま たは、他のモノマーと共重合させたコポリマーとして得ることができる。あるい は、分子鎖中に紫外線吸収活性および/または光安定化活性を有する部位を有し てなる高分子は、高分子に、紫外線吸収活性および/または光安定化活性を有す る部位をグラフト重合することにより得ることも可能である。このような製造法 に好ましく用いられる、紫外線吸収活性および/または光安定化活性を有する部 位を有してなるモノマーとしては、紫外線吸収活性および/または光安定化活性 を有する部位と、エチレン性不飽和結合とを有するモノマーが挙げられる。さら にこのようなモノマーの具体例としては、エチレン性不飽和結合を有するベンゾ トリアゾール系紫外線吸収剤、エチレン性不飽和結合を有するベンゾフェノン系 紫外線吸収剤、エチレン性不飽和結合を有するサリチレート紫外線吸収剤、エチ レン性不飽和結合を有するシアノアクリレート系紫外線吸収剤、エチレン性不飽 和結合を有するヒンダードフェノール系紫外線吸収剤、またはエチレン性不飽和 結合を有するヒンダードアミン系光安定化剤が挙げられる。さらにこれらモノマ ーのエチレン性不飽和結合は、メタクロイル基、アクロイル基、ビニル基、アリ ル基として与えられてよい。

[0028]

このようなモノマーの具体例としては、次のものが挙げられる。まず、ベンゾ フェノン骨格を有する紫外線吸収部位を有するモノマーの具体例としては、次の ものが挙げられる。 [0029]

【化7】

 $R=CH_3$, $(CH_2)_7CH_3$

R= H, CH3

[0030]

【化8】

また、ベンゾトリアゾール骨格を有する紫外線吸収部位を有するモノマーの具体例としては、次のものが挙げられる。

[0031]

【化9】

【0032】 【化10】

[0033]

【化11】

さらに、ヒンダードフェノール骨格を有する紫外線吸収部位を有するモノマー の具体例としては、次のものが挙げられる。

[0034]

【化12】

また、ヒンダードアミン骨格を有する光安定部位を有するモノマーの具体例と しては、次のものが挙げられる。

[0035]

【化13】

R = H, CH3

R = H, CH3

[0037]

紫外線吸収能および/または光安定化能を有する部位を有するモノマーとして、市販されているものを利用することも可能であり、市販品の例としては、ベンソトリアゾール骨格を有する紫外線吸収部位を有するモノマーとして、大塚化学株式会社から入手可能なRUVA-93(2-(2, -ヒドロキシ-5-メチルアクリルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール)が挙げられる。また、ヒンダートアミン骨格を有する光安定化部位を有するモノマーとして、旭電化工業株式会社から入手可能なアデカスタブLA-82(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレート)、同LA-87(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルメタクリレート)が挙げられる。

[0038]

さらに、上記モノマーと共重合されるモノマーとしては、メチル(メタ)アク リレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、 nーブチル(メタ) アクリレート、イソブチル(メタ) アクリレート、nーアミ ル(メタ) アクリレート、イソアミル(メタ) アクリレート、n-ヘキシル(メ タ) アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ) アクリレート、オクチル(メタ) アクリレート、デシル(メタ) アクリレート、ドデシル(メタ) アクリレート 、オクタデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、 フェニル(メタ) アクリレート、ベンジル(メタ) アクリレート、2ーヒドロキ シルエチ(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グ リシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート等のアクリル酸エステルまた はメタクリル酸エステルおよび酢酸ビニル等のビニルエステル類;アクリロニト リル、メタクリロニトリル等、スチレン、2-メチルスチレン、ビニルトルエン 、t-ブチルスチレン、クロルスチレン、ビニルアニソール、ビニルナフタレン 、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル類;塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等 のハロゲン化ビニリデン類;エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブタジエ ン、ビニルピロリドン、塩化ビニル、ビニルエーテル、ビニルケトン、クロロプ レン等と、カルボキシル基を含むアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸または そのモノアルキルエステエル、イタコン酸またはそのモノアルキルエステル、フ

マル酸またはそのモノアルキルエステルなどのエチレン性不飽和カルボン酸;ア ミド基を有するアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド等、アミノ基 を含むN-メチルアミノエチルメタクリレート、N-メチルアミノエチルアクリ レート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレ ート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレ ート等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルアミノエステル類;N-(2 ージメチルアミノエチル) アクリルアミド、N-(2-ジメチルアミノエチル) メタクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、等のアル キルアミノ基を有する不飽和アミド類等と、ビニルピリジン等のモノビニルピリ ジン類、ジメチルアミノエチルビニルエーテルなどのアルキルアミノ基を有する ビニルエーテル類; ビニルイミダゾール等、ビニルスルホン酸、スチレンスルホ ン酸およびその塩、2-アクリロイルアミノ-2-メチルプロパンスルホン酸、 およびその塩等のスルホン基を有するものが挙げられる。これらのモノマーは、 単独または二種以上を混合して用いることができる。これらモノマーから得られ る共重合体としては、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸エ チル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ(メタ)ア クリル酸エステル、スチレン- (メタ) アクリル酸エステル共重合体、スチレン ーマレイン酸共重合体、スチレンーイタコン酸エステル共重合体、ポリ酢酸ビニ ル、ポリエステル、ポリウレタン、およびポリアミドなどが挙げられる。

[0039]

本発明の好ましい態様によれば、分子鎖中に紫外線吸収活性および/または光安定化活性を有する部位を有してなる高分子は、熱可塑性であることが好ましい

[0040]

さらに、上記した紫外線吸収能および/または光安定化能を有する部位を有するモノマーがグラフト重合される高分子としては、上記のモノマーのホモポリマーまたはコポリマーが挙げられる。

[0041]

本発明にあっては、上記の高分子によって染料または顔料を包含し、かつ微粒

子の形態である色材を得る。本発明の好ましい態様によれば、このような微粒子 形態にある色材は、例えば高分子中に染料または顔料を混合する方法、染料また は顔料を高分子によりカプセル化するマイクロカプセル化法、染料または顔料を モノマーに溶解し、乳化重合する方法、マイクロエマルジョン化の手法などを用 いることができる。

[0042]

染料または顔料を高分子によりカプセル化する方法としては、界面重合法、in-situ重合法、コアセルペーション法、液中乾燥法、融解分散冷却法、スプレードライング法、液中硬化被覆法が挙げられる。具体的には、特開平9-279073号、特開平10-176130号、特開平5-239392号等に開示されている、染料または顔料を高分子中に包含した着色樹脂微粒子を得る方法に従って実施することができる。

[0043]

本発明による色材は、好ましくは乳化重合法により製造される。乳化重合法は、具体的には、ポリマーを構成するモノマー成分に染料または顔料を溶解または分散させ、さらに紫外線吸収活性または光安定活性を有する部位を有するモノマーとを、重合触媒と乳化剤とを存在させた水中において乳化重合させることによって実施される。

[0044]

本発明の好ましい態様によれば、本発明による色材は、カルボキシル基または スルホン酸基のいずれかの官能基を有するものであるのが好ましく、さらにアミ ド基、水酸基、またはアミノ基を有してなるものが好ましい。これらの基は、上 記した製造法において、モノマーの構造中に存在させてもよく、また微粒子を得 た後にその表面にグラフト重合等によって付加させてもよい。

[0045]

本発明の好ましい態様によれば、本発明による色材の粒径は5nm~500nm程度の微粒子であることが好ましく、より好ましくは5nm~200nm程度である。

[0046]

また、本発明によるインク組成物中の色材の含有量はインク組成物の1~20 重量%程度が好ましく、より好ましくは1~10重量%の範囲である。かかる色 材の添加量が上記範囲にあることで、インクジェット記録方法において良好な吐 出安定性が得られる。

[0047]

本発明による色材が含む着色成分は染料および顔料のいずれであってもよい。

[0048]

染料としては、油溶性染料、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料、分散染料、建染染料、可溶性建染染料、反応分散染料、など各種染料を使用することができる。

[0049]

また、顔料としては、無機顔料、有機顔料を使用することができる。無機顔料としては、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。また、有機顔料としては、アゾ顔料(アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む)、多環式顔料(例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など)、染料キレート(例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど)、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。

特に黒インクとして使用されるカーボンブラックとしては、三菱化学製のNo.2 300,No.900,MCF88,No.33,No.40,No.45,No.52,MA7,MA8,MA100,No2200B 等が、コロンビア社製の Raven5750,Raven5250,Raven5000,Raven3500,Raven1255,Raven70 0 等が、キャボット社製のRegal 400R,Regal 330R,Regal 1660R,Mogul L,Monarch 700, Monarch 800, Monarch 880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300, Monarch 1400 等が、デグッサ社製の C lor Black FW1,Color Black FW2, Color Black FW2V, Color Black FW18, Color Black FW200, Color

Black S150, Color Black S160, Color Black S170, Printex 35, Printex U, Printex V, Printex 140U, Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4A, Special Black 4 等が使用できる。イエローインクに使用される顔料とし C.I.Pigment Yellow 1, C.I.Pigment Yellow 2, C.I.Pigment Yellow ては、 3, C.I. Pigment Yellow 12, C.I. Pigment Yellow 13, C.I. Pigment Yellow 14C, C.I.Pigment Yellow 16 , C.I.Pigment Yellow 17, C.I.Pigment Yellow 73, C. I.Pigment Yellow 74, C.I.Pigment Yellow 75, C.I.Pigment Yellow 83, C.I.P igment Yellow 93, C.I.Pigment Yellow 95, C.I.Pigment Yellow 97, C.I.Pigmen t Yellow 98, C.I.Pigment Yellow114, C.I.Pigment Yellow128, C.I.Pigment Y ellow129, C.I.Pigment Yellow151, C.I.Pigment Yellow154 等が挙げられる。 また、マゼンタインクに使用される顔料としては、C.I.Pigment Red 5, C.I.Pig ment Red 7, C.I.Pigment Red 12, C.I.Pigment Red 48(Ca), C.I.Pigment Red 48(Mn), C.I.Pigment Red 57(Ca), C.I.Pigment Red 57:1, C.I.Pigment Red 11 2, C.I.Pigment Red 123, C.I.Pigment Red 168, C.I.Pigment Red 184, 等が挙げられる。シアンインクに使用される顔料としては、 Pigment Red 202 C.I.Pigment Blue 1, C.I.Pigment Blue 2, C.I.Pigment Blue 3, C.I.Pigment Blue 15:3, C.I.Pigment Blue 15:34, C.I.Pigment Blue 16, C.I.Pigment Blue 22, C.I.Pigment Blue 60, C.I.Vat Blue 4, C.I.Vat Blue 60 等が挙げられ る。ただし、これらに限定されるものではない。

[0050]

これらの顔料の粒径は、500mm以下が好ましく、さらに好ましくは200mm以下である。

[0051]

また、本発明による色材中の染料または顔料の含有量はその発色性が損なわれない範囲で適宜決定されてよいが、色材中に0.1~99重量%程度が好ましく、より好ましくは5~90重量%の範囲である。

[0052]

本発明によるインク組成物にあっては、上記の色材に加えて、他の染料および
/または顔料を含んでなることができる。特に、後記する被膜形成能を有する色

材と組み合わせて用いることにより、より発色性、耐水性、耐擦性、さらには耐光性に優れた画像を実現できる点で有利である。

[0053]

さらに本発明の好ましい態様によれば、染料または顔料を包含する高分子は、 皮膜形成能を有するものであることが好ましい。本発明の好ましい態様によれば 、この高分子は、色材の形態にあるときガラス転移点が30℃以下のものである ことが好ましい。ここで、最低成膜温度とは、水中に分散した色材をアルミニウ ム等の金属板の上に薄く流延し、温度を上げていった時に連続フィルムの形成さ れる温度をいう。この態様によれば、本発明によるインク組成物は室温において 確実に被膜を形成し、その結果、印刷物の速乾性、指触性、耐擦性、および耐水 性の向上を図ることができる。

[0054]

水溶性有機溶剤

また、本発明によるインク組成物は水溶性有機溶媒を含んでなる。この水溶性有機溶媒は、好ましくは高沸点有機溶媒である。高沸点有機溶媒剤の好ましい例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ベキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチエレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチエレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類、尿素、2-ピロリドン、N-メチルー2ーピロリドン、1,3-ジメチルー2-イミダゾリジノンなどがあげられる。

[0055]

これら湿潤剤の添加量は、インクの $0.1 \sim 30$ 重量%が好ましく、より好ましくは $1 \sim 10$ 重量%の範囲である。

[0056]

本発明の好ましい態様によれば、染料とそれを包含する高分子とから色材が構 成され、かつこの高分子のガラス転移点が30℃以下であるか、またはこの色材 を水に分散させて得られたエマルジョンの最低成膜温度が30℃以下である場合 、沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒の使用が好ましい。上記水溶性有機溶媒 の好ましい例としては、エチレングリコール(沸点:197℃;以下括弧内は沸 点を示す)、プロピレングリコール (187℃)、ジエチレングリコール (24 5 \mathbb{C}) 、ペンタメチレングリコール (242 \mathbb{C}) 、トリメチレングリコール (2 14%)、2-ブテン-1,4-ジオール(235℃)、2-エチル-1、3-ヘキサンジオール (243 $^{\circ}$)、2-メチル-2,4-ペンタンジオール (19 $7\mathbb{C}$)、 $N-メチル-2-ピロリドン(202<math>\mathbb{C}$)、1,3ージメチルー2ーイ ミダゾリジノン (257~260℃)、2-ピロリドン (245℃)、グリセリ ン $(290 \, \mathbb{C})$ 、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル($243 \, \mathbb{C}$)、 ジプロピレングリコールモノエチルグリコール (198℃)、ジプロピレングリ コールモノメチルエーテル(190℃)、ジプロピレングリコール(232℃) 、トリエチレングリコルモノメチルエーテル(249℃)、テトラエチレングリ コール (327℃)、トリエチレングリコール (288℃)、ジエチレングリコ ールモノブチルエーテル (230℃)、ジエチレングリコールモノエチルエーテ ル (202℃)、ジエチレングリコールモノメチルエーテル (194℃) 等が挙 げられる。本発明の好ましい態様によれば、高沸点水溶性溶媒として、例えば、 エチレングリコール、ジエチレングリコール、ペンタメチレングリコール、トリ メチレングリコール、2ーブテン-1,4ージオール、2-エチル-1,3-ヘ キサンジオール、2-メチルー2,4-ペンタンジオール、グリセリン、ジプロ ピレングリコール、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、N-メチルー2ーピロリドン、1,3ージメチルー2ーイミダゾリジノン、および2 ーピロリドンから選択されるものを使用するのが好ましい。

[0057]

更に本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、糖、三級 アミン、水酸化アルカリ、またはアンモニアを含有してなるのが好ましい。これ らの添加によって、長期間の保管においても色材の凝集や粘度の上昇がなく保存 安定性に優れ、また、開放状態(室温で空気に触れている状態)で放置しても流 動性と再分散性を長時間維持し、さらに、印字中もしくは印字中断後の再起動時 にノズルの目詰まりが生じることもなく吐出安定性が高いインク組成物が得られ る。

[0058]

本発明によるインク組成物に添加することができる糖は、単糖類、二糖類、オリゴ糖類(三糖類および四糖類を含む)および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトール、(ソルビット)、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、などがあげられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 α ーシクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖(例えば、糖アルコール(一般式HOCH2(CHOH) α (CHOH) α (CHOH) α (CHOH) α (C

[0059]

これら糖類の含有量は、インクの 0. $1\sim4$ 0 重量%、より好ましくは $1\sim3$ 0 重量%の範囲である。

[0060]

本発明によるインク組成物に添加することができるる三級アミンは、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリイソプロペノールアミン、ブチルジエタノールアミン等が挙げられる。これらは、単独で使用しても併用しても構わない。これら三級アミンの本発明のインク組成物への添加量は、0.1~10重量%、より好ましくは、0.5~5重量%である。

[0061]

本発明によるインク組成物に添加することができる水酸化アルカリは、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムであり、本発明のインク組成物への添加量は、0.01~5重量%であり、好ましくは0.05~3重量%である

[0062]

本発明のインク組成物は、さらに界面活性剤を含有することができる。界面活性剤の例としては、アニオン性界面活性剤(例えばドデシルベンゼルスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など)、非イオン性界面活性剤(例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミドなど)および、アセチレングリコール(オレフィンY、並びにサーフィノール82、104、440、465、および485(いずれもAir Products and Chemicals Inc. 製)が挙げられる。これらは単独使用または二種以上を併用することができる。

[0063]

好ましくは低沸点有機溶剤であり、その例としては、メタノール、エタノール、 nープロピルアルコール、isoープロピルアルコール、nーブタノール、se cーブタノール、tertーブタノール、isoーブタノール、nーペンタノールなどがあげられる。特に一価アルコールが好ましい。低沸点有機溶剤は、インクの乾燥時間を短くする効果がある。低沸点有機溶剤の添加量はインクの0.1~30重量%が好ましく、より好ましくは5~10重量%の範囲である。

[0064]

その他、必要に応じて、pH調整剤、防腐剤、防かび剤、りん系酸化防止剤等 を添加しても良い。

[0065]

本発明によるインク組成物は、前記成分を適当な方法で分散、混合することに

よって製造することができる。好ましくは、まず顔料と高分子分散剤と水とを適当な分散機 (撹拌機、ホモジナイザ、二軸ミキサー、ディスパーサー、超音波ホモジナイザーなど) で混合し、均一な色材分散液を調製し、次いで、水に、沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒、糖、pH調整剤、防腐剤、防かび剤等を加えて充分溶解させ、インク溶媒を調製する。前記色材分散液を適当な分散機で撹拌しながら、前記のインク溶媒を徐々に滴下し、さらに充分撹拌する。充分に攪拌した後に、目詰まりの原因となる粗大粒子および異物を除去するためにろ過を行って目的のインク組成物を得る。

[0066]

インクジェット記録方法

本発明によるインク組成物は、上記の通りインクジェット記録方法に好ましく 用いられる。さらに本発明によるインク組成物は、複数のカラーインク組成物を 用いたカラーインクジェット記録方法に好ましく用いられる。このカラーインク ジェット記録方法を図面を用いて説明する。

[0067]

図1のインクジェット記録装置は、インク組成物をタンクに収納し、インク組成物がインクチューブを介して記録ヘッドに供給される態様である。すなわち、記録ヘッド1とインクタンク2とがインクチューブ3で連通される。ここで、インクタンク2は内部が区切られており、インク組成物、場合によって複数のカラーインク組成物の部屋が設けられてなる。

[0068]

記録ヘッド1は、キャリッジ4に沿って、モーター5で駆動されるタイミングベルト6によって移動する。一方、記録媒体である紙7はプラテン8およびガイド9によって記録ヘッド1と対面する位置に置かれる。なお、この態様においては、キャップ10が設けられてなる。キャップ10には吸引ポンプ11が連結され、いわゆるクリーニング操作を行なう。吸引されたインク組成物はチューブ12を介して廃インクタンク13に溜め置かれる。

[0069]

記録ヘッド1のノズル面の拡大図を図2に示す。1cで示される部分がインク

組成物のノズル面であって、ノズル22、23、24、25からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。

[0070]

さらに、この図2に記載の記録ヘッドを用いたインクジェット記録方法を図3を用いて説明する。記録ヘッド1は矢印A方向に移動する。その移動の間に、インク組成物を印字し、印字領域31を形成する。

[0071]

さらに、インクジェット記録装置には、インク組成物の補充がインクタンクであるカートリッジを取り替えることで行なわれるものがある。また、このインクタンクは記録ヘッドと一体化されたものであってもよい。

[0072]

このようなインクタンクを利用したインクジェット記録装置の好ましい例を図4に示す。図中で図1の装置と同一の部材については同一の参照番号を付した。図4の態様において、記録ヘッド1は、インクタンク2と一体化されてなる。印字方法には基本的に図1の装置と同様であってよい。そして、この態様において、記録ヘッド1とインクタンク2は、キャリッジ4上をともに移動する。

[0073]

【実施例】

色材の製造

色材A

スチレン50gと、ブチルアクリレート40gと、メタクリル酸5gとを混合溶解し、さらに紫外線吸収能を有する骨格を持つモノマー2ー(2′ーヒドロキシー5′ーメタクリロキシエチルフェニル)ー2Hーベンゾトリアゾール(大塚化学製RUVA-93)10gと、光安定可能を有する骨格を持つモノマー1,2,2,6,6-ペンタメチルー4ーピペリジルメタクリレート(旭電化製アデガスタブLA-82)1gとを加え、混合溶解した。この混合液に、C.I.Solvent Red 63を加え、溶解した後、蒸留水100mlと、2ースルホエチルメタクリレートナトリウム塩2gと、ドデシルベンゼンスルホン酸ナ

トリウム 0. 1 g を加え、ホモジナイザーで高速撹拌して乳化し、染料混合モノマー溶液を得た。

撹拌機、還流冷却器、滴下装置、温度計、および窒素導入管を備えた反応容器 に、蒸留水200mlおよびドデシルベンゼスルホン酸ナトリウム0.1gを仕 込み、窒素雰囲気中で撹拌しながら70℃まで加温し、さらに過硫酸カリウム2 gを添加した。

この反応容器に、前記染料混合モノマー溶液を徐々に滴下した。その後、70 でで5時間反応させた。反応後、常温まで冷却し、アンモニア水溶液でpHを8 に調整した。その後、溶液を0.2 μ mのフィルターで濾過して、染料が分子鎖 に紫外線吸収活性と光安定化活性を有する部位を持つ高分子で包含された色材微 粒子を得た。

この色材のガラス転移点は20℃であり、粒度分布計で測定される粒径は20 0nm以下である。

[0074]

色材B

ビーカーに、C. I. Solvent Red 60を60g、スチレンを90g、アクリル酸を12g入れ、さらに紫外線吸収能を有する骨格を持つモノマー2ー(2′ーヒドロキシー5′ーメタクリロキシエチルフェニル)ー2Hーベンゾトリアゾール(大塚化学製RUVA-93)18gを入れ、40℃で撹拌し、溶解させてモノマーの油相を調製した。別のビーカーにボバール600の20%溶液(日本合成化学製)90g、蒸留水180g、ノニオン系界面活性剤ゾンテスAL-12(松本油脂製)18g、および重合開始剤BPO(和光純薬製)0.3gを入れ、室温にて撹拌混合して、ボバール溶液の水相を調製した。1000ccのビーカーに上記の油相と水相を入れて混合し、分散機を用い高速で撹拌して乳化した。次いで、この乳化液を撹拌機、温度計、および還流冷却器付きの反応容器に入れ、蒸留水をさらに200g入れ、撹拌下に窒素置換しながら40~50℃まで昇温し、5時間反応させた。その後、溶液を0.2μmのフィルターで濾過して、染料が分子鎖に紫外線吸収活性を有する部位を持つ高分子で包含された色材徴粒子を得た。

[0075]

色材C

C. I. Pigment Yellow13 30gとブチルアクリレート20gとベンジンメタクリレート30gと、メタクリル酸12gと紫外線吸収能を有する骨格を持つモノマー2ー(2′ーヒドロキシー5′ーメタクリロキシエチルフェニル)ー2Hーベンゾトリアゾール(大塚化学製RUVA-93)18gを40℃で撹拌しA液を調整する。また、ポバール600の20%溶液(日本合成化学製)90g、蒸留水200gノニオン系界面活性剤ゾンデスAL-12(松本油脂製)18g、および過硫酸カリウム1.0gを室温で撹拌し混合してB液を調整する。A液とB液を混合し、分散機を用いて高速で撹拌し乳化した。次いで、この乳化液を撹拌機、温度計、および還流冷却器付きの反応容器に入れ、蒸留水をさらに200g入れ、撹拌下に窒素置換しながら70℃まで昇温し、5時間反応させる。その後、溶液を0.2μmのフィルターで濾過して、顔料が分子鎖に紫外線吸収活性を有する部位を持つ高分子で包含された色材微粒子を得た

[0076]

インク組成物

上記で得られた色材を含んだ、下記表の組成を有するインク組成物を調製した。また、比較として上記色材Bにおいて用いた染料を、高分子により包含せずに添加したインク組成物を調製した。

[0077]

【表1】

	インク - 1	インク - 2 -	インク - 3-	インク 4-	インク 5	インク	インク
色材A	5	_	5	_	_	· –	-
色材B	_	5 [.]	_	5	5	_	_
色材C	_	_	-	_		5	5
トリエチレングリコール モノブチルエーテル	10	10	-	_	_	1 0	-
ジエチレングリコール モノブチルエーテル	-	-	10	10	10	_	10
グリセリン	10	10	10	10	10	10	10
オルフィンSTG (日進化学工業)	_	_	0. 8	0.8	_	_	0. 8
水酸化カリウム	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1
トリエタノールアミン	-	-	0. 5	0. 5	-	-	_
水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量

【表2】

	比較例1	
C. I. Direct Red 16	5	
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	1 0	
グリセリン	1 0	
オルフィンSTG(日進化学工業)	0. 8	
水酸化カリウム	0. 1	
トリエタノールアミン	0. 5	
水	残 量	

[0078]

評価試験

評価1:耐光性試験1

図1のインクジェット記録装置を用いて、インク1~7および比較例1のインク組成物を普通紙Xerox Pおよびインクジェット専用紙(セイコーエプソン株式会社製)に100%dutyで、3cm×3cmのベタ画像を印刷した。

得られた記録物を、キセノンフェードメータを用いり、 $25W/m^2$ で300時間光に暴露した。ベタ画像部分の暴露前の色と暴露後の色を、Macbeth CE-7000分光光度計 (Macbeth 製) で測定した。その結果より、<math>CIEで規定される L^* a^* b^* 色差表示法により、べた画像部分の暴露前後の色変化を次式で求まる色差で表した。

色差: $\Delta E^{*ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$

その値を以下の基準で評価した。

評価A: ΔE*ab ≦10

評価B:10<ΔE^{*ab} ≦20

評価 $C: \Delta E^{*ab} > 20$

[0079]

評価2:耐光性試験2

評価試験1で得られたベタ画像の暴露前の色濃度と暴露後の色濃度をMacbeth濃度計TR927 (Macbeth製)で測定した。そして、ベタ画像部分の暴露前後の色濃度変化を求め、それを以下の基準で評価した。

評価A: 〇 D 値の変化が 5 %以下

評価B:OD値の変化が5超過10%未満

評価C: OD値の変化が10%以上

[0080]

評価3:耐水性

評価試験1と同様にしてベタ画像を得た。得られた記録物を水に30秒浸漬し

、引き上げ自然乾燥させた。ベタ画像部分の浸漬前の色と浸漬後の色を、評価試験1と同様に測定し、その色差を求めた。

評価A: ΔE * ab≤10

評価B: ΔE*ab>10

-[0081]

評価3:耐擦性

評価試験 1 と同様にしてベタ画像を得た。得られる記録物を 2 4 時間室温で乾燥させた後、ゼブラ製水性蛍光ペン ZEBRA PEN 2 (商品名)を用いて、筆圧 4 . 9×10^5 $/ m^2$ で擦った。汚れの有無を目視で観察し、その結果を次のように評価した。

評価A:2回擦っても全く汚れが生じない。

評価B:1回の擦りで汚れが生じる。

[0082]

評価結果は、次の表に示される通りであった。

【表3】

	耐力	七 性			
	暴露前後の 色差	暴露前後の OD値変化	耐水性	耐擦性	
インク1	Α	A	A	A	
インク2	A	Α	A	A	
インク3	A	A	A	A	
インク4	A	Α	Α	_	
インク5	A	A	Α	_	
インク 6	A	A	A	A	
インク7	A	A	A	A	
比較例	С	С	В	В	

【図面の簡単な説明】

【図1】

インクジェト記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクがそれぞれ独立してなり、インク組成物はインクチューブにより記録 ヘッドに供給される。

【図2】

記録ヘッドのノズル面の拡大図であり、1 c が、インク組成物が吐出される複数のノズルが縦方向に並んで設けられてなるノズル面である。

【図3】

図2の記録ヘッドを用いたインクジェット記録を説明する図である。図中で、 31はインク組成物が印字されたものである。

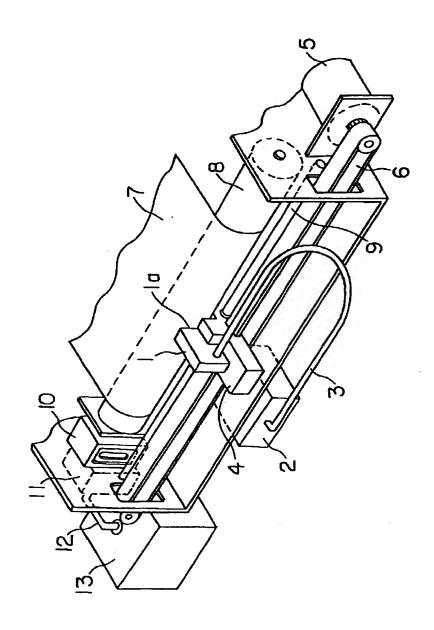
【図4】

インクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドと インクタンクが一体化されてなる。

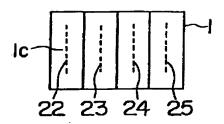
【符号の説明】

- 1 記録ヘッド
- 2 インクタンク
- 3 インクチューブ
- 22, 23, 24, 25 インク吐出ノズル
- 31 印字領域

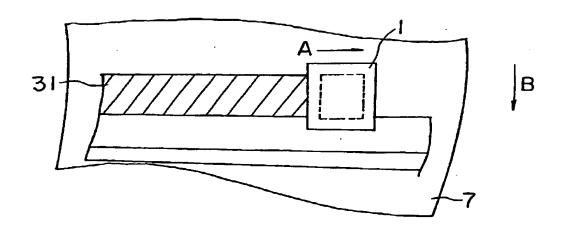
【書類名】図面【図1】



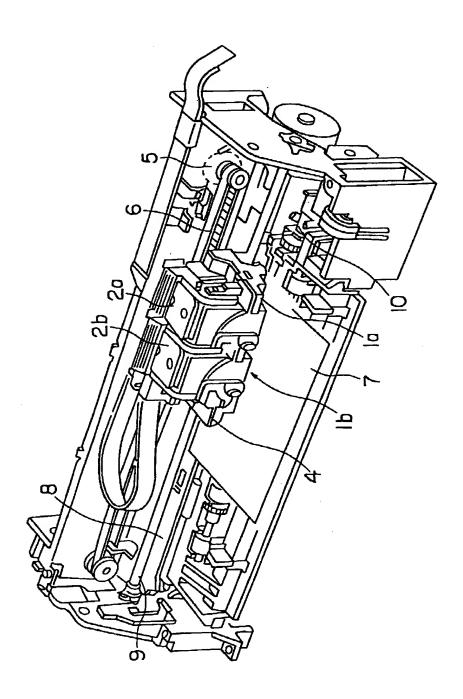
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐光性、耐水性、発色性、および耐擦性において優れたインク組成物を実現する色材およびそれを含んでなるインク組成物の提供。

【解決手段】 染料または顔料と、それを包含する分子鎖中に紫外線吸収活性および/または光安定化活性を有する部位を有してなる高分子とからなり、かつ微粒子の形態にある色材を含んでなるインク組成物は、耐光性、耐水性、発色性、および耐擦性において優れた画像を実現する。

【選択図】 なし

特平10-333013

【書類名】

職権訂正データ

【訂正書類】

特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000002369

【住所又は居所】

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

【氏名又は名称】

セイコーエプソン株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100064285

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内3-2-3 富士ビル 協和

特許法律事務所内

【氏名又は名称】

佐藤 一雄

【選任した代理人】

【識別番号】

100067079

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内3-2-3 富士ビル 協和

特許法律事務所内

【氏名又は名称】

小野寺 捷洋

【選任した代理人】

【識別番号】

100094640

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内3-2-3 富士ビル 協和

特許法律事務所

【氏名又は名称】

紺野 昭男

出願人履歴情報

識別番号

[000002369]

1. 変更年月日 1990年 8月20日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

• •

氏 名

セイコーエプソン株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)